



Deutsche Kl.: 22 i. 2
30 h, 9/05

(10)
(11)
(20)
(22)
(23)
(33)

Offenlegungsschrift 1 569 231

Aktenzeichen: P 15 69 231.6 (O 10388)

Anmeldetag: 18. September 1964

Offenlegungstag: 21. August 1969

Ausstellungsriorität: —

(30)
(32)
(33)
(31)

Unionspriorität

Datum: 19. September 1963

13. Dezember 1963

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 310162

330271

(6)

Bezeichnung: Klebmasse

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: E. R. Squibb & Sons Inc., New York, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter: Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker, Patentanwalt,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Cyr, Gilman N., New Brunswick;
Chen, James L., Milltown; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBI. I S. 960): 30. 5. 1968

DT 1 569 231

~~PAGE BLANK (USPTO)~~

8 MÜNCHEN 23 · SIEGESSTRASSE 26 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

P 15 69 231.6
(O 10 388 IVa/39b)
U.Z.: D 516 (Be/vo)

USSN 310 162
330 271

15. NOV. 1968

E.R.SQUIBB & SONS, INC.
New York, N.Y., V.St.A.

"Klebmasse"

Die Erfindung betrifft eine Klebmasse. Insbesondere betrifft die Erfindung eine druckempfindliche Klebmasse, die gegebenenfalls zusammen mit organischen Lösungsmitteln für das Verkleben oder Abdichten von nassen Flächen wie Papier, Holz, Tuch, Rohren, Lecks in Booten oder Körperflächen verwendet werden kann.

Ein Nachteil bekannter druckempfindlicher Klebmassen besteht darin, dass sie nicht auf nassen Flächen haften. Werden solche Klebmassen auf Flächen aufgetragen, die anschliessend mit Wasser in Berührung kommen, so gehen die Klebeigenschaften verloren, wenn die Flächen feucht werden.

Es wurde eine neue Klebmasse gefunden, die sofort auf den verschiedenartigsten nassen Flächen haftet und ihre Klebeigenschaften nicht verliert, wenn mit der Klebmasse behaftete trockene Flächen feucht werden.

BAD ORIGINAL

909834/1297

Neue Unterlagen (An 2 Kl. 1 Ab. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsgeges. v. 6. Okt. 1968)

✓ R. KTC. NR. 003574

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die erfindungsgemäße Klebmasse ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem wasserlöslichen oder quellfähigen Hydrokolloid oder einer Mischung solcher Hydrokolloide im Gemisch mit einem wasserunlöslichen, viskosen, **kautschukartigen** Bindemittel. Das Hydrokolloid ist z.B. Polyvinylalkohol, gepulvertes Pektin, Gummiarabicum, Gelatin, ein Alginat oder Carragenat, Carboxymethylcellulose, hochmolekulare Polyäthylenglykole und Methoxypolyäthylenglykole (Carbowax), Carboxypolymethylene, Polyoxyäthylene und ähnliche Substanzen. Als Bindemittel werden viskose wasserunlösliche, natürliche oder synthetische kautschukähnliche Stoffe verwendet, wie Polyisobutylene oder Saccharoseacetatisobutylat oder ein Elastomerengemisch wie Naturkautschuk, Siliconkautschuk, Acrylnitrilkautschuk, Polyurethanskautschuk und Gemische solcher Stoffe, zu denen vorzugsweise ein Mittel zum Klebrigmachen, wie ein Kolophoniumharz, ein Polyterpenharz, ein Glycerinester von hydriertem Kolophonium oder ein Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium zugesetzt ist. Die viskose, kautschuk- oder pflanzenschleimähnliche Substanz wirkt als Klebemittel, das an trockenen Flächen haftet sowie als Bindemittel für die Hydrokolloidteile und macht die fertige Klebmasse elastisch und geschmeidig.

Ausser den genannten Bestandteilen können der Klebmasse verschiedene organische Lösungsmittel oder Weichmacher zugesetzt werden, um die Hafteigenschaften zu verbessern und/oder die gewünschte Konsistenz zu liefern. Als derartige Lösungsmittel kommen z.B. Chloroform, verschiedene Halogenkohlenwasserstoffe (Trichlormonofluormethan, Difluordichlormethan, $\text{CClF}_2 - \text{CClF}_2$, Methylenchlorid), Schwefelkohlenstoff und verschiedene Ester wie Amylacetat in Frage. Als Weichmacher können den Klebmassen Mineralöle, Vaseline (Petrolatum) und ähnliche Stoffe zugesetzt werden.

909834 / 1297

©AD ORIGINAL

Ein Gemisch aus Polyisobutylen und darin einverleibter Natriumcarboxymethylcellulose liefert, wie festgestellt wurde, hervorragende Ergebnisse und ist daher bevorzugt. In den Fällen, in denen ein klarer Klebstoff erwünscht ist, zeigte sich ein Gemisch aus Polyisobutylen und einem Polyoxyäthylen mit hohem Molekulargewicht hervorragend geeignet. In Kombination mit diesen bevorzugten Klebmassen kann ein Gemisch aus Mineralöl als Weichmacher und Chloroform oder Methylenchlorid als Lösungsmittel vorzugsweise verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Klebmassen können als solche für Klebüberzüge nach Verdampfen des Lösungsmittels oder auf Trägern, wie Papier, Celluloseregeneratfolie (Zellglas) aus dialysierbarem oder mit anderen Polymeren wie Polyäthylen beschichtetem Celluloseregenerat und auf verschiedenen Kunststoffen, wie Polyvinylidenchloridfolie oder Folien aus Fluorhalogenkohlenwasserstoffpolymeren, aufgebracht verwendet werden.

Wenn die erfindungsgemäßen Klebmassen auf einem bandförmigen Streifen aufgebracht sind, können sie beispielsweise als zeitweiliges Dichtungsmaterial, z.B. für Lecks in Booten und Schiffen oder Rohrleitungen, oder für Verbände für feuchte Körperflächen verwendet werden, die sich nicht durch Schweißbildung, beim Schwimmen oder Baden ablösen. Sie sind daher besonders geeignet für Verbandpflaster z.B. für Sportler. In der Veterinärmedizin können derartige Klebstreifen beispielsweise als Verbände für Fische und im Wasser lebende Säugetiere verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Klebmassen können auch als Klebstoff für Binden verwendet werden, die für Bäume oder andere Pflanzenarten gebraucht werden, die Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Sie können ebenfalls als Klebstoff für Etiketten auf sehr feuchten Flächen, z.B. in Kühlchränken und Tiefkühlanlagen gebraucht werden.

niedrigung können die erfindungsgemäßen Klebmassen in verschiedener Form vorliegen, die sie zur Verwendung z.B. mit Auftragewalzen, in mechanischen Spritzgeräten und als Aerosole geeignet machen.

Gegebenenfalls können Arzneistoffe wie Insulin, Antibiotica, z.B. Amphotericin und Tetracyclin, Anästhetika wie Benzocain, entzündungshemmende Mittel wie Triamcinolonacetonid oder Natriumfluorid zur Kariesbehandlung in die Klebmassen gemäß der Erfindung eingearbeitet oder auf diese auf der Berührungsfläche mit den zu behandelnden Hautteilen oder Pflanzenteilen aufgestäubt, aufgespritzt oder ausgebreitet werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

58 g Polyisobutylen werden auf 70 bis 80° C erhitzt. Man vermischt 42 g Natriumcarboxymethylcellulosepulver mit dem erhitzten Polyisobutylen und lässt die Mischung abkühlen. Dabei bildet sich eine teigartige Masse, die zur gleichmässigeren Vermischung auf eine Mischwalze gegeben wird, und dann in einer hydraulischen Presse zu der gewünschten Dicke ausgepresst wird. Man presst dann auf eine Seite eine dünne Polyäthylenfolie und schneidet den erhaltenen Schichtstoff in Streifen, Vierecke oder andere Formen der gewünschten Grösse.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch werden die 58 g Polyisobutylen durch eine Mischung von 56 g Polyisobutylen und 2 g Vaseline ersetzt. Man erhält auch hier einen befriedigenden Verband.

Beispiel 3

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch werden die 58 g Polyisobutylen durch eine Mischung von 55 g Polyisobutylen und 1 g auf 70 bis 80° C vorgewärmtes Mineralöl ersetzt. Man erhält auch hier einen befriedigenden Verband.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch werden die 42 g Natriumcarboxymethylcellulose durch 42 g fein gepulverten Polyvinylalkohol ersetzt.

Beispiel 5

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch wird die Natriumcarboxymethylcellulose durch 42 g Gummiarabicum ersetzt.

Beispiel 6

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch verwendet man eine Mischung von 30 g Gummiarabicum und 12 g einer gepulverten Mischung von Gelatine, Pektin und Natriumcarboxymethylcellulose und erhält damit einen befriedigenden Verband.

Beispiel 7

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch vereinigt man vor der Zugabe zum Polyisobutylen 37 g Natriumcarboxymethylcellulose mit 5 g p-Aminobenzoësäure-Ethylester, um einen Medikamentverband zu erhalten.

Beispiel 8

Das in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird wiederholt, jedoch verwendet man anstelle von 42 g Natriumcarboxymethyl-cellulose 38 g dieser Verbindung, 3 g Amphotericin B und 1 g

Beispiel 9

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch wird keine Polyäthylenfolie verwendet und die teigartige Klebstoffmasse direkt zwischen zu verklebenden Flächen aufgetragen.

Beispiel 10

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch verwendet man statt 42 g Natriumcarboxymethylcellulose 39 g dieser Verbindung und 3 g Insulin, und erhält einen Medikamentverband.

Beispiel 11

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch verwendet man anstelle von Polyisobutylen 22 g Saccharoseacetatisobutyrat und 33 g Natriumcarboxymethylcellulose. Die erhaltene Klebstoffmasse kann dann direkt als Verband verwendet werden, oder man trägt vor dem Gebrauch eine wasserunlösliche Polyäthylenfolie darauf auf.

Beispiel 12

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, jedoch wird anstelle der Polyäthylenfolie eine Folie aus einem Fluorhalogenkohlenwasserstoffpolymer verwendet. Man erhält einen gut haftenden Klebstreifen. Bei Verwendung eines Papieretiketts anstelle der Polyäthylenfolie erhält man ein auf nassen Flächen gut haftendes Etikett. Gleich gut haftende Streifen werden unter Verwendung von Zellglasfolie oder einer flexiblen Polyvinylchloridfolie anstelle der Polyäthylenfolie erhalten.

909834 / 1297

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 13

Eine Klebmasse wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Natriumcarboxymethylcellulose	40,0 g
Pentaerythrityester von hydriertem Kolophonium	20,0 g
Naturkautschuk	30,0 g
Polyisobutylen	10,0 g

Das Polyisobutylen, der Kautschuk und der Kolophoniumester werden vermischt, bis ein einheitliches Gemisch erhalten worden ist und anschliessend die Natriumcarboxymethylcellulose zugesetzt und erneut gemischt, bis eine einheitliche Masse erhalten worden ist. Die teigartige Masse kann gemäss Beispiel 1 auf Klebstreifen aufgetragen werden.

Beispiel 14

Ein Klebstoff wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

hochpolymeres Polyoxäthylen (Polyox N-3000)	37,0 g
Polyterpenharz (Piccolyte S-115)	10,0 g
Polyisobutylen (Vistonex LM MS)	10,0 g
Polyisobutylen (Vistonex MM L-100)	8,0 g
Mineralschweröl	15,0 g
Chloroform	400 cm ³

Die Polyisobutylen werden in einem geschlossenen Behälter in dem Chloroform gelöst, und nach deren vollständiger Lösung wird das Äthyleneoxydpolymer, das Polyterpenharz und das Mineralöl zugesetzt und das Gemisch bis zur einheitlichen Dispergierung der Komponenten gerührt. Eine schleimige Masse wird erhalten, die zur Verklebung von Flächen z.B. durch Aufpinseln oder Aufwalzen aufgetragen werden kann.

Eine für das Auftragen durch Spritzen geeignete Klebmasse wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

hochpolymeres Polyoxyäthylen (Polyox N-750)	20,0 g
Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium	20,0 g
Polychloroprenkautschuk (Neoprene GRT)	20,0 g
Methylenchlorid	600 cm ³

Die Bestandteile werden durch Lösen und Vermischen in einem geschlossenen Behälter bis zur Homogenität zu einer flüssigen Klebmasse verarbeitet.

Beispiel 16

Eine für Verbände geeignete Klebmasse wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid	2,0 g
Natriumcarboxymethylcellulose	40,0 g
Natriumalginat	10,0 g
Traganth	8,0 g
Polyisobutylen (Vistonex ML MH)	40,0 g

Das Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid, Natriumcarboxymethylcellulose, Natriumalginat und Traganth, die alle in Pulverform vorliegen, werden bis zur Homogenität vermischt, und das erhaltene Gemisch wird zum Polyisobutylen in einem Sigma-Mischer zugesetzt und vermischt, bis eine einheitliche Masse gebildet ist. Die Masse kann zu Platten ausgewalzt werden, die auf der einen Seite eine wasserfeste Unterlage und auf der anderen Seite ein ablösbare Schutzpapier tragen. Es können auch beide Seiten mit einem ablösbaren Schutzpapier bedeckt sein und dann eine für verschiedene ärztliche und zahnärztliche Zwecke geeignete Verbandmasse bilden.

Beispiel 17

Eine zur Verwendung in einem Aerosol-Sprühbehälter geeignete Klebmasse wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

hochpolymeres Polyoxyäthylen (Polyox N-750)	20,0 g
Polyterpenharz (Piccolyte S-115)	10,0 g
Polyisobutylen (Vistonex LM MS)	10,0 g
Butylkautschuk	8,0 g
Trichlorfluormethan	200,0 g
Dichlordifluormethan	200,0 g

Die Bestandteile werden durch Vermischen in einem geschlossenen Behälter bis zur Homogenität gelöst und dispergiert und eine Klebmasse erhalten, die in Druckbehälter für Aerosole abgefüllt werden kann.

Beispiel 18

Eine Klebmasse wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

Natriumcarboxymethylcellulose	40,0 g
Pentaerythrityester von hydriertem Kolophonium	14,0 g
Naturkautschuk	30,0 g
kurzfaseriger Asbest	5,5 g
Titandioxyd-Pigment	0,3 g
Methyl-l-hydroxybenzoat (Konservierungsmittel)	0,2 g
Polyisobutylen (Vistonex LM MH)	10,0 g

Das Polyisobutylen wird in einen Sigma-Mischer eingefüllt, und den übrigen werden Bestandteile zugesetzt und bis zur Homogenität bei etwa 93° C vermischt. Die erhaltene Klebmasse wird zu Platten ausgewalzt. Eine Seite der Platte wird mit ablösbarem Schutzpapier und die andere Seite mit einer Metall- oder Kunststofffolie abgedeckt. Das erhaltene Klebpflaster kann nach dem Zerschneiden auf die geeignete Grösse als selbstklebendes Dichtungsmaterial für Lecks z.B. in Booten

oder Schiffen, Wänden oder Rohrleitungen verwendet werden.

Beispiel 19

Eine Klebmasse wird aus folgenden Stoffen hergestellt:

hochpolymeres Polyoxyäthylen (Polyox N-3000)	40,0 g
Polyisobutylen (Vistonex MM L-100)	15,0 g
Polyisobutylen (Vistonex LM MH)	45,0 g
Mineralschweröl	10,0 g
Methylenchlorid	600 cm ³
Heptan	200 cm ³

Methylenchlorid und Heptan werden in einen geschlossenen Behälter gegeben, die anderen Bestandteile zugesetzt und bis zur Homogenität des Gemisches miteinander vermischt. Die erhaltene kolloide Dispersion kann anschliessend auf Zellglasfolie oder einem durchsichtigen Kunststofffilm aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft werden, wobei ein druckempfindlicher Klebestreifen erhalten wird.

Beispiel 20

Die gemäss Beispiel 19 hergestellte Klebmasse wird auf eine flexible Unterlage, wie sie für medizinische Heftpflaster verwendet wird, aufgebracht und die freie Klebmassenschicht mit ablösbarem Schutzpapier abgedeckt. Das Heftpflaster ist zur Verwendung bei Schwimmern und anderen Sportlern, bei Fischen, im Wasser lebenden Säugetieren oder bei Bäumen geeignet, wobei das Pflaster grosser Feuchtigkeit ausgesetzt ist.

- Patentansprüche -

909834 / 1297

--

Patentansprüche

1. Klebmasse, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Gehalt an einem wasserlöslichen oder-quellfähigen Hydrokolloid oder einer Mischung solcher Hydrokolloide im Gemisch mit einem wasserunlöslichen, viskosen, **kautschukartigen** Bindemittel.

2. Klebmasse nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass das Hydrokolloid ein Polyvinylalkohol, Pektin, Gelatine, ein Alginat, ein Carragenat, Carboxymethylcellulose, ein hochmolekulares Polyäthylenglykol oder Methyloxypolyäthylenglykol, Carboxypolymethylen oder deren Gemisch ist.

(3) 3. Klebmasse nach Anspruch 1, und 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass das Bindemittel Polyisobutylen oder Saccharoseacetatisobutyrat oder ein Gemisch aus Naturkautschuk, Siliconkautschuk, Acrylnitrilkautschuk und/oder Polyurethanskautschuk mit Kolophonium, einem Polyterpenharz und/oder einem Glycerinester oder Pentaerythrityester von hydriertem Kolophonium ist.

4. Klebmasse nach Anspruch 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t durch einen zusätzlichen Gehalt an einem organischen Lösungsmittel.

5. Klebmasse nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass das Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Amylacetat oder ein Gemisch dieser Verbindungen ist.

6. Klebmasse nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass das Lösungsmittel ein Gemisch aus Mineralöl und Chloroform ist.

909834 / 1297

Neue Unterlagen 14.2.1982 Nr. 1 seit 1. Januar 1983, § 10 Abs. 1